

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-176908

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月11日

C 01 B 19/00

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ金属セレン酸塩の製法

⑯ 特 願 昭59-223137

⑰ 出 願 昭59(1984)10月25日

優先権主張 ⑱ 1983年10月27日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3338893.8

㉑ 発 明 者 ロタール・カウフマン ドイツ連邦共和国ヘンネーフ・ウーフェルシュトラッセ 1

㉒ 発 明 者 クラウス・データー ドイツ連邦共和国バート・ホンネーフ6・フーベルトウス
ー・ヘルヴィヒ シュトラッセ 13

㉓ 出 願 人 デグツァ・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイス
ゲゼルシャフト フラウエンシュトラッセ 9

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

アルカリ金属セレン酸塩の製法

2 特許請求の範囲

1. 粉末状金属セレンを過酸化水素で酸化し、形成された酸をアルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩で中和し、ならびに生成物を蒸発乾燥して単離することによるアルカリ金属セレン酸塩の製法において、4～6モル H_2O_2 /モル Se を30～50重量%の過酸化水素溶液の形で投入し、これを30～100℃の温度に加熱し、セレン粉末を最高、セレン粒子の溶解速度に相当するが、反応媒体の沸騰温度への加熱ならびにこの温度の保持を惹起する配量速度で、反応媒体の静止表面に、セレン粉末の溶解が既にその表面で生起するようにして加え、セレン添加および最後のセレン粒子の完全な溶解後、ガス発生がやむまで後反応させ、次いで攪拌しながらアルカリ金属水酸化物ないしはアルカリ金属炭酸

塩を80～100℃の温度で、0.5～5のpHに達するまで添加し、反応媒体にその後30～100℃の温度で0.5～1モル H_2O_2 /モル Se を30～50重量%の過酸化水素溶液の形で添加し、その際生じる温度を90～100℃に制限し、ガス発生をやむまで保持し、その後引続きセレン酸をpH7に中和し、その塩の単離を行なうことを特徴とする、アルカリ金属セレン酸塩の製法。

2. セレン粉末を水中の懸濁液として使用し、その際この懸濁液は水1重量部につきセレン0.5～5重量部を含有する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. セレンないしはその水性懸濁液を、反応媒体の液体表面の中心に加える、特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。
4. 双方の酸化工程における過酸化水素溶液の濃度が35重量%である、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の方法。

特開昭60-176908(2)

5. 双方の酸化工程を50～70℃の温度で開始する、特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項記載の方法。
 6. 前中和工程において95℃の温度を保持する、特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれか1項記載の方法。
 7. 前および後中和工程において50重量%のカ性ソーダ溶液または飽和ソーダ水溶液を使用する、特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項記載の方法。
- 3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、粉末状金属セレンを過酸化水素で酸化し、形成した酸をアルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩で中和しならびに生成物を蒸発乾燥して単離することによるアルカリ金属セレン酸塩の製法に関する。新規方法の利点は、公知の方法に対して、非常に簡単にされた作業方法およびより高い生成物純度である。
従来の技術

明細書の浄書(内容に変更なし)

応はセレン酸塩90重量%を含有する生成物を生じる。アルカリ金属硝酸塩の添加は変換率をわずかに改良するが、しかし同時に最終生成物の Na_2SeO_4 含量を下げる。それに加えて、この炉工程において反応混合物が種々の融点を経過することがその工業的実施可能性を高度に困難にする〔グメーリンズ ハンドブーフ デア アンオルガニッシェン ヒエミー (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie)、セレン (Selen) 8巻(1949年)、第79ページ〕。

2. 亜セレン酸の溶液から出発し、過酸化水素を添加し、その後加熱し、混合物を酸素の導通下に、12時間還流冷却器を付して加熱する。この長時間の工程で過酸化水素の化学量論的量の325%より多くを使用するにもかかわらず、工程の終了時に溶液中にセレン酸最高97重量%のみが、未反応の亜セレン酸3重量%(またはそれより多く)とともに存在するにすぎない。さらに、この工程では亜セレン酸ないしは二酸

セレンは動物飼育のための重要な微量元素である。その欠乏は、とりわけ筋肉機能障害をもたらす。専ら牧場で飼われている家畜(たとえば羊)は、元素の必要量を大体において飼料用植物で摂取する。しかし、セレンの少ない土壌では、牧草にセレンを人工的に供給しなければならず;これは植物が良好に吸収可能なアルカリ金属セレン酸塩の形で行なわれる。セレン酸塩は、この場合混合物成分として、普通に生産された肥料に添加される。現在のところ、アルカリ金属セレン酸塩の需要をみたすために、複雑であり、従つて費用のかかるかまたは低純度の生成物を生じるような方法が使用されている。

先行技術によれば、アルカリ金属セレン酸塩または亜セレン酸から出発する一連の方法がある。この場合、重要な工程は、亜セレン酸イオンのセレン酸イオンへの酸化である。ここでは次の方法が公知である:

1. アルカリ金属亜セレン酸塩を酸素気流中で約700℃に加熱する。しかしながら、この反

明細書の浄書(内容に変更なし)

化セレン製造の付加的な工程が必要であり、それにはじめて過酸化水素を用いるセレン酸塩へ

特開昭60-176908(3)

明細書の浄書(内容に変更なし)

の酸化が続くことに注目すべきである〔G. ブラウアー (Brauer) のハンドブーフ デア プレパレーティベン アンオルガニツシエン ヒエミー (Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie)、第3版(1975年)、第425ページ〕。

3. アルカリ金属の亜セレン酸塩溶液を過マンガン酸カリウムまたは塩素酸で酸化する。ここでは、同伴された異種イオンの分離に時間がかかる。従つて、セレン酸塩をまず溶性バリウム塩で沈殿させ、引続きアルカリ金属セレン酸塩を硫酸と反応させてセレン酸と硫酸バリウム(分離しなければならない)にしなければならない。収量は、この方法では使用された亜セレン酸塩に対して70重量%より少ない〔グメーリンス ハンドブーフ デア アンオルガニツシエン ヒエミー (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie)、セレン (Selen) B 巻(1949年)、第74ページ参照〕。

4. アルカリ金属亜セレン酸塩溶液から出発し、

明細書の浄書(内容に変更なし)

これを電解工程にかける。陽極で、亜セレン酸塩は定量的にセレン酸塩に酸化される。この方法の欠点は、作業のため、特に電解槽の構成のために必要である、工業的および財政的出費が

明細書の浄書(内容に変更なし)

非常に高いことであり、該電解槽中では陽極室および陰極室が、陰イオン不透過膜により分離されていなければならない(米国特許第2583799号明細書)。

5. 粉末状の金属セレンを、20~80重量%の過酸化水素で、まず双方の反応成分の混合物を冷却下に20~24時間放置し、次いで水浴上で加熱し、8~12時間さらに過酸化水素を添加することにより酸化する。この方法の欠点は、時間がかかること、極めて高い酸化剤消費量(21~27モル H_2O_2 / モル Se) および平均94重量%の比較的低い H_2SeO_4 の収率である〔B: マリナツク (Malinak)、"コレクション チェコスロバク ケミカル コミュニケーションズ (Collection Czechoslov. Chem. Commun)"、第21巻(1956年)、第1073ページ〕。

酸化工程2~5により得られるセレン酸溶液を常法でアルカリ金属水酸化物で中和し、水を蒸発し去ることによりアルカリ金属セレン酸塩

明細書の浄書(内容に変更なし)

を得ることができる。

発明が解決しようとする問題点

特開昭60-176908(4)

従つて、本発明の課題は、高い純度のアルカリ金属セレン酸塩のできるかぎり簡単な製法を提供することである。

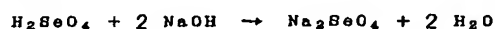
本発明による方法の目的は、存在する方法の欠点を克服し、一方では製造方法を簡単にし、それにも拘らず99.5重量%より多くまでの Na_2SeO_4 含量を有するアルカリ金属セレン酸塩が得られるようにすることである。

問題点を解決するための手段

これは本発明により、粉末状の金属セレンと過酸化水素との反応式：



による自体公知の反応を行ない、引続きたたとえば反応式：



による中和を制御することにより達成されこれは4～6モル H_2O_2 /モルSeを30～50重量%の過酸化水素溶液形で要入し、これを30～100℃の温度に加熱し、セレン粉末を最高、セレン粒子の溶解速度に相当するが、反応媒体

の沸騰温度への加熱ならびにこの温度の維持を惹起するような配量速度で、反応媒体の静止液面上へ加えて、セレン粉末の溶解が既にその表面範囲内で行なわれるようにし、セレン添加および最後のセレン粒子の完全な溶解後に、ガス発生がやむまで後反応させ、次いで攪拌しながらアルカリ金属水酸化物ないしはアルカリ金属炭酸塩を80～100℃の温度で、0.5～5、特に3のpHに達するまで添加し、その後反応媒体に30～100℃の温度で、0.5～1モル H_2O_2 /モルSeを30～50重量%の過酸化水素溶液の形で添加し、その際生じる温度を90～100℃に制限しかつガス発生がやむまで保持し、引続いてセレン酸をpH7に中和し、その塩を単離することを特徴とする。

セレン粉末は、63 μm より下の粒径を有する市販の形で使用することができる。水性懸濁液として添加するのが有利であり、その際これは水1重量部に対しセレン0.5～5重量部、特に2重量部を含有する。最も良好には、偏心ス

クリューポンプを用いて配量する。方法において達成可能な物質流量は、同容量で反応媒体の表面が大きいほど、ますます大きくなるので、直径対高さの比が $\geq 1:1$ である反応容器が最良に使用される。

セレンないしはその水性懸濁液を反応媒体の液体表面の中心へ要入するのが有利であることが立証された。セレン粒子は要入箇所から外部へ浮遊し、その際容器壁に達する前に過酸化水素に溶解すべきである。驚いたことに、セレン粒子が容器壁に達し、そこで集まるかまたはこれを攪拌により過酸化水素中に分配させる場合、低い収率が得られる。この場合には過酸化水素の一部が分解により失なわれ、強められたガス発生および気泡形成もこれによるものと推定される。

方法において、最も有利には中程度の過酸化水素濃度が使用される。急速な変換の達成および H_2O_2 損失の回避のためには、双方の酸化工程における過酸化水素溶液の濃度が35重量%

であるのが有利であることが立証された。

双方の酸化工程は、有利に50～70℃、特に60℃の開始温度で開始される。最初の酸化工程におけるセレンの配量速度の調節を本発明により行なうことにより、反応の発熱量に基づき反応媒体の所定温度は急速に沸騰温度に上昇し(105℃、35重量%の H_2O_2 を使用する場合)；沸騰温度はセレン要入時間の間維持される。後反応の間、反応混合物をいくらか、たとえば約60℃に冷却する。この温度で前中和を開始することができ；この場合温度は80～100℃の範囲に保たれ；95℃が有利である。

次いで、第2の酸化工程に所望の反応温度を調節し、第2の酸化工程に定められた全酸化剤を1度に添加する。これに結合した温度上昇は泡立ちあふれるのを阻止するために、95～100℃に制限する。この工程では、90℃の最低温度が必要である。

最初の酸化工程における後反応の終了および第2の酸化工程の終了はそれぞれ、反応に伴な

う酸素発生が反応媒体中で停止することで認められる。

前—および後中和工程においては有利に、50重量%のカ性ソーダ溶液または飽和ソーダ水溶液を使用することができる。

従つて、水性相中で過酸化水素を用いて金属セレンを酸化し、アルカリ金属水酸化物で中和した溶液から水を蒸発し去ることにより生成物を得るアルカリ金属セレン酸塩の新規製法の要旨は、セレンを、たとえば水性懸濁液として、あらかじめ加熱された装入過酸化水素の液面で反応させ、この最初の酸化工程に第2の酸化工程を、第1の相で生じる酸性溶液の部分的中和後、過酸化水素残量のセレン酸塩の酸化に供給するようにして続けることである。

発明の効果

本方法の特別な利点は、酸化反応が有利に最初から高められた温度で実施されること、および過酸化水素による亜セレン酸塩の、セレン酸塩への酸化の完結がpH 0.5～5、特に3で行な

うことができ；これはより低いpH値でも、より高いpH値でも同じ程度に可能ではないという認識による。それにより元素セレンの6個段階への急速かつ完全な反応が可能になる。新規作業方法にとつて重要なのは、セレン粉末が装入された過酸化水素の静止表面で広がり、界面で反応する機会を有することである。

記載された、新規方法にとつて特徴的な周辺条件では、5番目による最も近い公知方法に対して酸化剤の需要が強く低下する。過酸化水素濃度にもよるが、セレン1モルあたり H_2O_2 わずかに合計5～7モルが必要とされる。文献の5番目に記載された方法では8.1モルあたり20モルより多い H_2O_2 が必要とされる。

次に、本発明を実施例につきさらに詳述する。

実施例

例 1

攪拌機を備えたほうろく引き銅容器（高さ500mm、直径150.0mm；これは二重ジャケットにより加熱することも冷却することもできる

）中に50重量%の過酸化水素溶液340kgを装入し、30℃に予熱する。セレン粉末（粒径<65μm）98.7kgを水200ℓに懸濁させ、この懸濁液を偏心スクリーポンプを用いて装入された液体の中心に（攪拌機をとめて）配量する。配量速度は、反応溶液に毎分セレン1kgが供給されるように調節する。温度は過酸化水素とセレンとの反応の開始時に105℃に上昇し、セレン装入の終了までそのままである。セレン粒子は装入箇所から容器壁に向つて動き、この方法で完全に溶解する。溶液をセレン装入の終了後60分間後反応させ、60℃に冷却する。次いで、40重量%のカ性カリ溶液246kgの添加により、同様に攪拌しながらpH 0.5までの溶液の部分的中和を行なう。中和の際の溶液の温度は80℃に調節する。その後60℃に冷却する。次いで、攪拌機を停止した後、50重量%の過酸化水素溶液84.5kgを流入させ、その際溶液の温度が45℃に低下する。攪拌しながら50℃に加熱し、攪拌機を新たに停止す

る。反応溶液の温度は開始すべき第2の酸化工程で（これは45分間かかり、その終了はガス発生のやむことで認められる）上昇し、90℃に制限される。60分間の後反応時間後、攪拌しながら60℃に冷却し、40重量%のカ性カリ溶液106kgの添加により7.0のpHを調節する。溶液を噴霧乾燥に供する。99.7%の K_2SeO_4 含量を有するカリウムセレン酸塩231kgが生じる。

例 2

例1に記載されていると同様であるが次の変更を加えて作業する：

35重量%の過酸化水素243kgを装入し、60℃に加熱する。セレン粉末39.5kgを水8ℓ中に懸濁する。1kg/分のセレンの配量速度で、全添加時間は40分である。部分的中和を、50重量%のカ性ソーダ溶液75kgで実施し、その際3.0のpHが達成される。部分中和の際温度は90℃に調節する。60℃で開始する第2の酸化工程において、35重量%の過酸化水素

特開昭60-176908(6)

4 8.6 kgを使用し、反応溶液の温度を95℃に制限する。反応時間は40分である。第2の中和工程で、50重量%のカ性ソーダ溶液5.6 kgを使用する。この方法により製造した生成物は Na_2SeO_4 99.7%を含有する。

Li_2SeO_4 99.6%を含有する。

例 3

例1に記載されていると同様であるが、次の変更を加えて作業する：

30重量%の過酸化水素340 kgを装入し、70℃に加熱する。セレン39.5 kgを粉末形で、装入物の表面の中央に添加する。1 kg/分のセレンの配量速度で、全添加時間は40分である。部分的中和は固形水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 58 kgで実施し、その際5.0のpHに達する。部分的中和の際の温度は100℃に調節する。70℃で開始する第2の酸化工程では30重量%の過酸化水素57 kgを使用し、反応溶液の温度を100℃にする。反応時間は40分である。第2の中和工程で固形水酸化リチウム1.3 kgを使用する。この方法により製造した生成物は、

代理人 弁理士 矢野敏雄
(ほか1名)



手続補正書(方式)

昭和60年3月27日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第223137号

2. 発明の名称

アルカリ金属セレン酸塩の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 デグツサ・アクチエンゲゼルシャフト

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031~5番

氏名 (6181) 弁理士 矢野敏雄



5. 補正命令の日付

昭和60年2月26日 (発送日)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄
(第5頁、第6頁および第7頁)

7. 補正の内容

別紙のとおり

ただし明細書の浄書(内容に変更なし)

